

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-135023

(43) 公開日 平成7年(1995)5月23日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 10/38

4/64

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-282744

(22) 出願日 平成5年(1993)11月11日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 中島 薫

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 明石 寛之

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 北村 健一

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

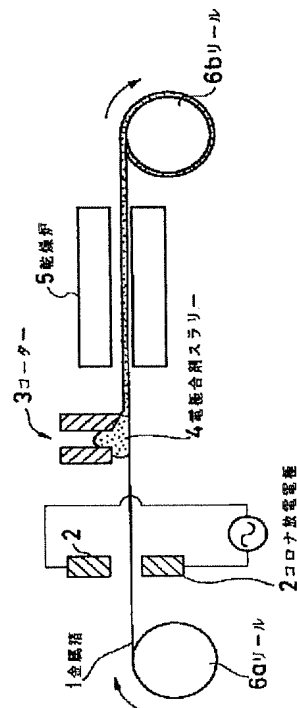
(74) 代理人 弁理士 松隈 秀盛

(54) 【発明の名称】 電池の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 繰り返し充放電の使用において、充放電容量の劣化や負荷特性の劣化を小さく抑えることができる電池の製造方法を得ることを目的とする。

【構成】 金属箔1よりなる集電体に電極合剤スラリー4を塗布した後に乾燥して製造する電池の製造方法において、塗布に先行して、集電体表面にコロナ放電処理を行う方法である。



本発明電池の製造方法の一実施例

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属箔よりなる集電体に電極合剤スラリーを塗布した後に乾燥して製造する電池の製造方法において、

塗布に先行して、集電体表面にコロナ放電処理を行うことを特徴とする電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えばリチウムイオン二次電池の製造に適用して好適な電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、リチウムイオン二次電池の製造に際しては、正極用または負極用の集電体に、電極活物質を含んだ塗料をなんらかの前処理せずに塗っていた。

【0003】しかしながら、この製造方法により作製した集電体においては、図6のモデル図に示すように、集電体27と活物質26の接着性が悪く、高温保存中や、繰り返し充放電使用中に接着界面で自然剥離が生じ、放電容量の劣化や負荷特性の悪化を来すといった問題があった。

【0004】本発明はこのような課題に鑑みてなされたものであり、繰り返し充放電の使用において、充放電容量の劣化や負荷特性の劣化を小さく抑えることができる電池の製造方法を得ることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の電池の製造方法は、例えば図1に示すように、金属箔1よりなる集電体に電極合剤スラリー4を塗布した後に乾燥して製造する電池の製造方法において、塗布に先行して、集電体表面にコロナ放電処理を行うものである。

【0006】

【作用】本発明の電池の製造方法によれば、金属箔1よりなる集電体に電極合剤スラリー4を塗布した後に乾燥して製造する電池の製造方法において、塗布に先行して、集電体表面にコロナ放電処理を行うことにより、繰り返し充放電の使用において、充放電容量の劣化や負荷特性の劣化を小さく抑えることができる。

【0007】

カーボン（粒径 $20\mu\text{m}$ ）

ポリフッ化ビニリデン（分子量150000）

N-メチルピロリドン

これらを混合したものをドクターブレードにて金属箔に塗布した。

【0012】次に、金属箔のコロナ放電処理により、活物質と金属箔の接着性がいかに改善されるかについて検討した。本例で用いたコロナ放電処理装置は、磁気テープのベースフィルムの表面処理や一般的に印刷しにくいプラスチック表面の印刷前の処理に使われているものと

*【実施例】以下、本発明電池の製造方法の一実施例について図1～図5を参照しながら説明しよう。

【0008】図1は、本例電池の製造方法の工程をモデル的に示したものである。ここで1は、正極または負極の集電体として用いるための金属箔であり、この金属箔1はリール6aから供給される。供給速度は 20cm/s とした。また2は、コロナ放電電極を示すものであり、リール6aから供給された金属箔1の表面をコロナ放電処理するものである。コロナ放電は常温常湿下で行った。このコロナ処理は、同一の金属表面に対して3回繰り返して行った。また3は、コーターであり、コロナ処理された金属箔1の表面に電極合剤スラリー4を一定の厚さに塗布するものである。この塗布された金属箔1は、次に乾燥炉5を通過することにより、合剤スラリー5中の溶媒が除去され、スラリーが乾燥する。この後、金属箔1はリール6bに巻きとられる。

【0009】本例で用いたコロナ放電処理装置（春日電機製 HFS S-103）の電気系統は、概略次の通りである（図2参照）。コロナ放電電極2間のギャップは 5mm とした。このコロナ放電電極2間の電位差は、 40kV のものを使用した。また、高周波電源7としては、 30kHz のものをを用いた。コロナ放電電極2の片側または両方に誘電体被膜を設置した。誘導体被膜は、電極2間の電気容量と併せて、コロナ放電に適したインピーダンス誘電率を持つものをを用いた。具体的には、セラミック、シリコンなどを用いた。アース部分は、連続処理のために、ロール型に設定した。

【0010】また、電極ギャップ間に流れる電流を実測するのは困難なので、1次側高周波電源の消費（投入）電力で表すことにする。実施例の照射量を消費電力で表すと 2400kW/m^2 であり、このときの照射時間は1回通過するのに 0.05 秒であった。照射量範囲としては、 $300\text{kW/m}^2 \sim 8000\text{kW/m}^2$ が適当である。 300kW/m^2 以下だと十分な化学変化が生じない。一方、 8000kW/m^2 以上の照射量は、現実的に大電流を得るのが難しいからである。

【0011】本例で用いた電極合剤スラリーは、活物質（または活物質担持体粒子）、バインダー、及びバインダーの溶剤との混合物である。具体的には、以下の組成によるものである。

| | |
|-----|-------|
| *40 | 90重量部 |
| | 10重量部 |
| | 90重量部 |

同じものであり、放電によって発生した活性なイオン種により表面層に残っている汚染層を取り除いたり、表面に $-\text{COOH}$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{OH}$ などのような極性基を生成することができる。

【0013】電池に用いる電極集電体となる金属箔（Cu、Al、Niなど）表面は、圧延時の冷却や摩擦低減のために、圧延油が用いられるが、これは、図3に示す

ように、金属表面と強く結合している部分12以外に可流動性の油分11や、もっと弱く存在する汚れ10が表面を覆っていると考えられる。

【0014】11及び10は、いわゆるweak boundary layerといわれ、接着強度を弱くするものとして、害になるものである。12は、金属表面に強く結合しているが、油の残基であるため表面エネルギーが低く、これは大きい接着強度を得ようとする場合に害となるものである。11は、有機溶剤によって洗浄されたり、アニールの熱によって揮発されたりして除くことができるが、10は、常に、汚染源としてどこからともなく発生するものである。

【0015】コロナ放電処理は、イオン化した雰囲気的作用により、10のような弱境界層を構成する分子を分解するので揮発離散させる。また、12の層にも作用して、 $-COOH$ 、 $>C=O$ 、 $-OH$ のような極性基を生*

*成させる。

【0016】このような表面変化は、表面張力の増大や、塗れの角度の減少という形で観測される。実際、我々の行った実験の結果を表1にまとめた。表1の塗れの角度（水の接触角）は、純水のそれを用いた。また、固体の表面張力は、Zismanの方法によって臨界表面張力として評価した。

【0017】表1からわかるように、銅箔及びアルミニウム箔とも同様な結果が得られた。すなわち、両金属箔とも、コロナ処理をした場合は、しない場合に比べて水の接触角は小さくなり、臨界表面張力は大きくなっている。この結果からコロナ処理をすることにより、金属表面の接着能力が改善されたことが推測できる。

【0018】

【表1】

| | 水の接触角 | 臨界表面張力 γ_c (dyne/cm) |
|-----------------|-------|--------------------------------|
| 銅 箔 (未処理) | 49° | 24 |
| 銅 箔 (コロナ処理) | 11° | 57 |
| アルミニウム箔 (未処理) | 53° | 24 |
| アルミニウム箔 (コロナ処理) | 23° | 45 |

【0019】さらに、金属箔表面に対する化学的作用の証拠については、X線光電子分光法(ESCA)で検討した。その結果、O1s/C1sを比較すると、コロナ処理したものは、しないものに比べO1s/C1sの値が大きくなっており、前述したように酸化に基づく、 $-COOH$ 、 $>C=O$ 、 $-OH$ などのような極性基が生成しているものと推測される。

【0020】次に、接着強度に対する効果を評価するため、コロナ処理をした銅箔に負極合剤スラリーを塗布し、乾燥後、ピール強度を測定した。また、比較のため未処理のものについてもピール強度を測定した。

【0021】ピール強度試験は、JIS K6854「接着剤の剥離接着強さ試験方法」に基づいて、図4に示すような工程により行った。

【0022】まず、ピール強度測定用のサンプルを用意する。すなわち、コロナ処理をした銅箔、またはコロナ処理していない銅箔に負極合剤スラリーを塗布し乾燥したものである(図4A参照)。

【0023】次に、このサンプルの電極合剤15側に接着テープ16を貼り付ける(図4B参照)。

【0024】次に、このサンプルのうち、接着テープ1

6が貼り付いていない部分を切り落とし、サンプルの幅をテープの幅と同じにする(図4C参照)。

【0025】次に、このサンプルテープを治具に固定しながら、接着テープ16を引っ張ることにより接着面の剥がれる強さを測定する(図4D参照)。ここで、強さの測定はストレインゲージにより行った。

【0026】接着強度に対する効果を評価するため、さらに、もう1つの方法により検討した。すなわち、コロナ処理した銅箔に負極合剤スラリーを塗布し、乾燥後、電解液に浸せきする。温度条件は60℃に保ち、3カ月経過した後に塗膜の剥離状態を目視により観察した。

【0027】ピール試験の結果、及び電解液浸せき試験の結果は、表2に示すとおりである。表2からわかるように、コロナ処理したものは、しないものに比べて、ピール強度は20gr/mmから30gr/mmと高くなっている。また、電解液浸せき試験では、コロナ処理したものについては塗膜剥離は観察されなかった。これらの結果からも、コロナ処理により、接着力が改善したことがわかる。

【0028】

【表2】

| 5 | | 6 |
|--------|---------|--------------------------|
| | ピール強度 | 電解液浸せき後塗膜剥離 (60℃×3ヶ月) |
| コロナ未処理 | 20gr/mm | 一部あり |
| コロナ処理 | 30gr/mm | なし |

【0029】次に、上述したコロナ処理をした金属箔を用いて電池を作製し、そのサイクル特性を調べた。その結果は、図5に示すとおりである。図からもわかるように、コロナ処理したものは処理をしなかったものに比べ、Energy Densityが高く、ちなみに、繰返し回数100回においては、コロナ処理したものが85%であるのに対して、処理していないものは83%であった。この結果より、コロナ処理による接着能力の向上がサイクル特性の向上につながったものと思われる。

【0030】なお、電極合剤スラリーに配合したバインダーは、ニトリルブタジエンラバー(NBR)、スチレンブタジエンラバー(SBR)、エチレンプロピレンジエンモノマー(EPDM)、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリ四フッ化エチレンに代えても同様な効果が得られた。また、電極粒子は、グラファイト、ピッチコークスカーボン、ハードカーボン、ソフトカーボン、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 に代えても効果は同様であった。

【0031】以上のことから、本例によれば、繰返し充放電の使用において、充放電容量の劣化や負荷特性の劣化をきわめて小さく抑えることができる。また、高温(例えば60℃)下に長期放置するような厳しい条件下においても、充放電容量の劣化や負荷特性の劣化を小さく抑えることができる。また、電池組立工程における塗膜の落下がなくなり、作業性を改善することができる。

【0032】なお、本発明は上述の実施例に限らず本発*

* 明の要旨を逸脱することなくその他種々の構成を採り得ることはもちろんである。

【0033】

10 【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、繰返し充放電の使用において、充放電容量の劣化や負荷特性の劣化をきわめて小さく抑えることができる。また、高温下に長期放置するような厳しい条件下においても、充放電容量の劣化や負荷特性の劣化を小さく抑えることができる。また、電池組立工程における塗膜の落下がなくなり、作業性を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明電池の製造方法の一実施例を示す構成図である。

20 【図2】本例に用いたコロナ処理機の概略図である。

【図3】金属箔表面の付着物のモデル図である。

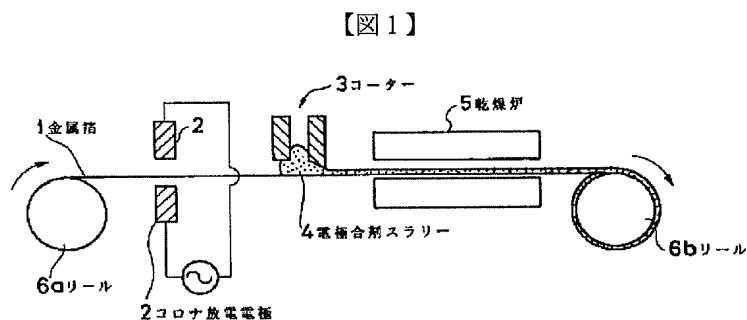
【図4】本例で用いたピール強度試験の工程を示す説明図である。

【図5】本例で作製した電池のサイクル特性を示す説明図である。

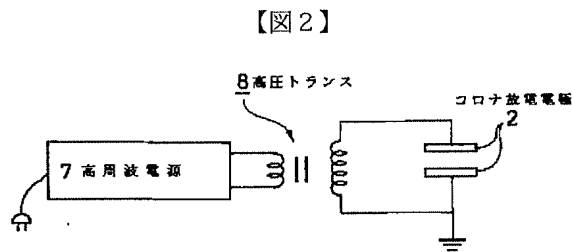
【図6】集電体からの活物質の剥離のモデル図である。

【符号の説明】

- 1 金属箔
- 2 コロナ放電電極
- 3 コーター
- 4 電極合剤スラリー
- 5 乾燥炉
- 6a リール
- 6b リール

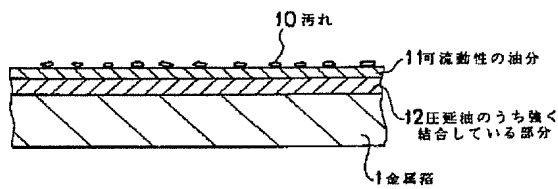


本発明電池の製造方法の一実施例



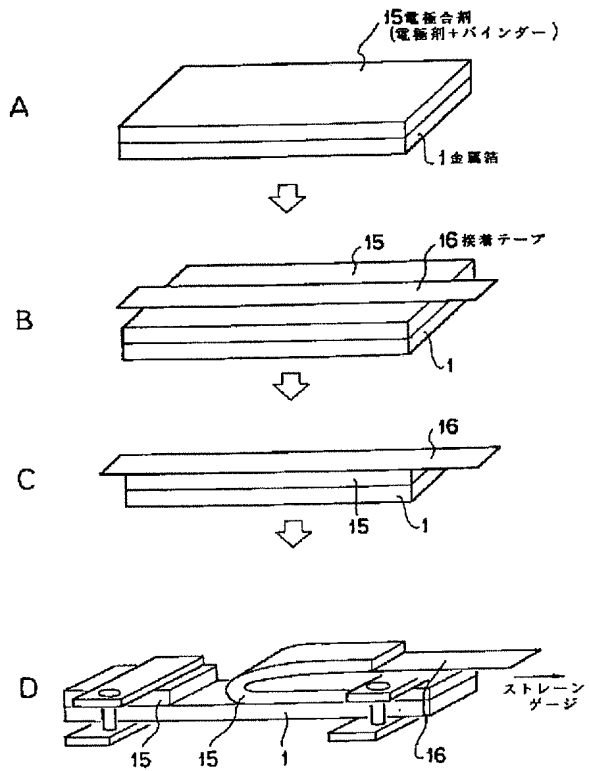
本例に用いたコロナ処理機の概略図

【図3】



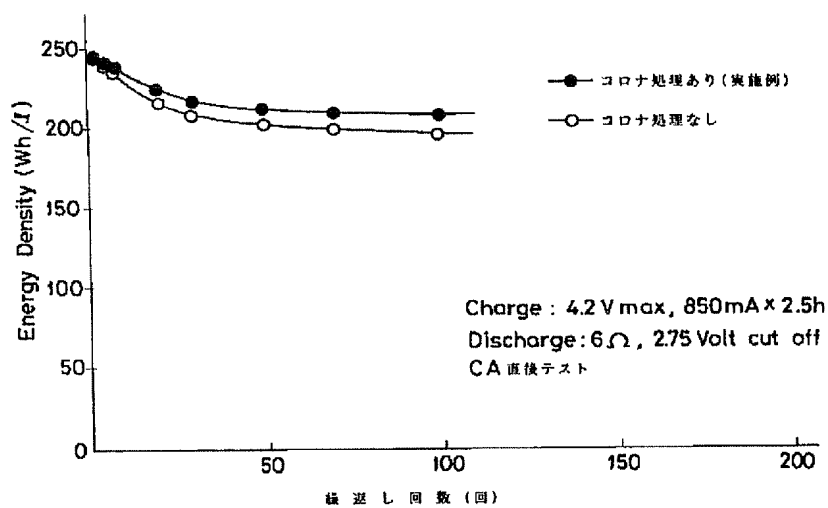
金属箔表面の付着物のモデル図

【図4】



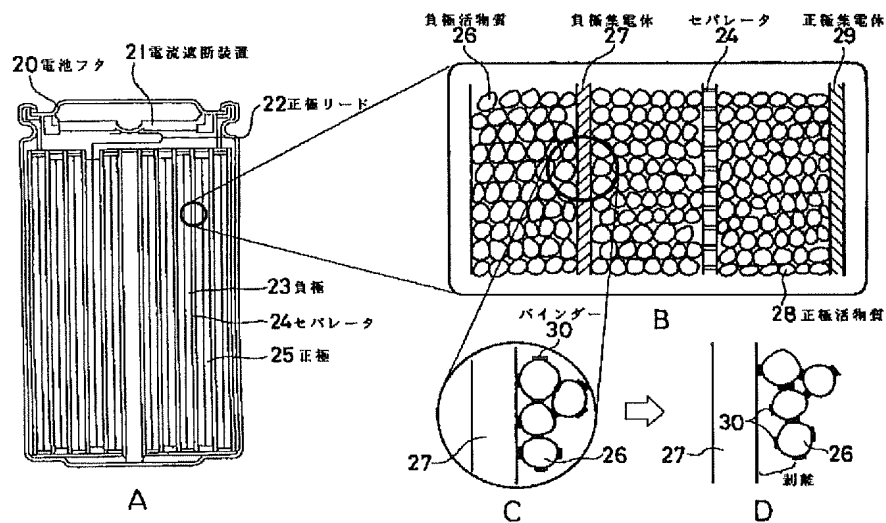
本例で用いたピール強度試験の工程

【図5】



本例で作製した電池のサイクル特性

【図 6】



集電体からの活物質の剥離のモデル図

【手続補正書】

【提出日】平成 6 年 6 月 2 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】11及び10は、いわゆるweak boundary layer(弱境界層)といわれ、接着強度を弱くするものとして、害になるものである。12は、金属表面に強く結合しているが、油の残基であるため表面エネルギーが低く、これは大きい接着強度を得ようとする場合に害となるものである。11は、有機溶剤によって洗浄されたり、アニールの熱によって揮発されたりして除くことができるが、10は、常に、汚染源としてどこからともなく発生するものである。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】なお、電極合剤スラリーに配合したバインダーは、ニトリルブタジエンラバー(NBR)、スチレンブタジエンラバー(SBR)、エチレンプロピレンジエンモノマー(EPDM)、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリ四フッ化エチレンおよびこれらのブレンドポリマーに代えても同様な効果が得られた。また、電極粒子は、グラファイト、ピッチコークスカーボン、ハードカーボン、ソフトカーボン、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 に代えても効果は同様であった。



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07135023 A**(43) Date of publication of application: **23.05.95**

(51) Int. Cl. **H01M 10/38**
H01M 4/64

(21) Application number: **05282744**(22) Date of filing: **11.11.93**(71) Applicant: **SONY CORP**

(72) Inventor: **NAKAJIMA KAORU**
AKASHI HIROYUKI
KITAMURA KENICHI

(54) **MANUFACTURE OF BATTERY**

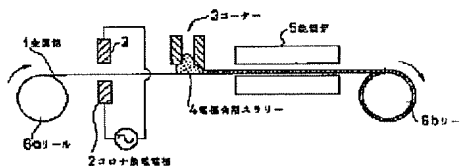
(57) Abstract:

PURPOSE: To suppress deterioration of a charge/discharge capacity and a load characteristic by performing corona discharge treatment in a collector surface prior to applying electrode compound slurry.

CONSTITUTION: Metal foil 1 for positive or negative electrode collectors is supplied from a reel 6a. In a corona discharge electrode 2, a surface of the metal foil 1 supplied from the reel 6a is corona discharge treated. A corona discharge is performed in ordinary moisture at an ordinary temperature. In a coater 3, electrode compound slurry 4 is applied by a fixed thickness to the corona processed surface of the metal foil 1, to make the foil pass through a drying furnace 5. A solvent in the slurry 4 is removed to dry the slurry. Thereafter, the foil 1 is wound to a reel 6b. The electrode compound slurry is concretely a mixture of carbon, poly fluoride vinylidene and N-methyl pyrrolidone. By an active ion kind generated by a discharge, a contamination layer left on a surface layer is removed, and a polarity

group of -COOH , >C=O , -OH , etc., is created in the surface. A binder is nitrile butadiene rubber and the like.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A manufacturing method of a cell preceding with spreading in a manufacturing method of a cell dried and manufactured after applying an electrode compound slurry to a charge collector which consists of metallic foils, and carrying out corona discharge treatment to a collector surface.

Cited document 3 (D3)

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is applied, for example to manufacture of a rechargeable lithium-ion battery, and relates to the manufacturing method of a suitable cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] It had applied without pretreating conventionally the paint which contained the electrode active material in the charge collector for an anode or for negative electrodes at all when manufacturing a rechargeable lithium-ion battery.

[0003] However, in the charge collector produced with this manufacturing method, as shown in the model figure of drawing 6, the adhesive property of the charge collector 27 and the active material 26 was bad, natural detachment arose in the adhesion interface during high temperature preservation and repetition charge-and-discharge use, and there was a problem of causing degradation of service capacity and aggravation of a load characteristic.

[0004] This invention is made in view of such SUBJECT, and it aims at obtaining the manufacturing method of the cell which can suppress small degradation of charge-and-discharge capacity, and degradation of a load characteristic in use of repetition charge and discharge.

[0005]

[Means for Solving the Problem] As a manufacturing method of a cell of this invention is shown, for example in drawing 1, after applying the electrode compound slurry 4 to a charge collector which consists of the metallic foil 1, in a manufacturing method of a cell dried and manufactured, it is preceded with spreading and carries out corona discharge treatment to a collector surface.

[0006]

[Function] In the manufacturing method of the cell which according to the manufacturing method of the cell of this invention is dried and manufactured after applying the electrode compound slurry 4 to the charge collector which consists of the metallic foil 1, In use of repetition charge and discharge, degradation of charge-and-discharge capacity and degradation of a load characteristic can be small suppressed by preceding with spreading and carrying out corona discharge treatment to a collector surface.

[0007]

[Example] Hereafter, I will explain, referring to drawing 1 - drawing 5 for one working example of the manufacturing method of this invention cell.

[0008] Drawing 1 shows the process of the manufacturing method of this example cell in model. 1 is a metallic foil for using as a charge collector of an anode or a negative electrode here.

This metallic foil 1 is supplied from the reel 6a.

The speed of supply was made into 20 cm/s. 2 shows a corona discharge electrode. Corona discharge treatment of the surface of the metallic foil 1 supplied from the reel 6a is carried out.

Corona discharge was performed under ordinary temperature normal relative humidity. To the same surface of metal, this corona treatment was wound 3 times, was ****(ed) and went. 3 is a coating machine.

The electrode compound slurry 4 is applied to fixed thickness on the surface of the metallic foil 1 by which corona treatment was carried out.

By next passing through the drying furnace 5, the solvent in the mixture slurry

5 is removed and a slurry dries this applied metallic foil 1. Then, the metallic foil 1 is rolled round by the reel 6b.

[0009]the electric system of the corona discharge treatment apparatus (Kasuga Electric Works HFSS-103) used by this example -- an outline -- it is as follows (refer to drawing 2). The gap between the corona discharge electrodes 2 was 5 mm. A 40-kV thing was used for the potential difference between this corona discharge electrode 2. A 30-kHz thing was used as RF generator 7. Dielectrics coating was installed in both both [one side or] 2. The derivative tunic was combined with the electric capacity between the electrodes 2, and the thing with an impedance dielectric constant suitable for corona discharge was used. Specifically, ceramics, silicon, etc. were used. The ground portion was set as the forging roll die for continuous processing.

[0010]Since it is difficult to survey the current which flows between electrode gaps, it will express with the consumption (injection) electric power of a primary side RF generator. When the dose of working example was expressed with power consumption, it was 2400kW/m^2 , and it was 0.05 second passing the irradiation time at this time once. As a dose range, $300\text{kW/m}^2 - 8000\text{kW/m}^2$ are suitable. Sufficient chemical change does not arise in case of below 300kW/m^2 . On the other hand, the dose more than 8000kW/m^2 is because it is difficult to acquire a high current actually.

[0011]The electrode compound slurry used by this example is a mixture with the solvent of an active material (or active material support particles), a binder, and a binder. Specifically, it is based on the following presentations.

Carbon (particle diameter of 20 micrometers) 90 weight section Polyvinylidene fluoride (molecular weight 150000) 10 weight-section N-methyl pyrrolidone What mixed these 90 weight section was applied to the metallic foil with the doctor blade.

[0012]Next, the corona discharge treatment of the metallic foil examined how the adhesive property of an active material and a metallic foil would be improved. The corona discharge treatment apparatus used by this example is the same as what is used for the surface treatment of the base film of magnetic tape, or the processing before printing of the plastic surface which is generally hard to print.

The contamination layer which remains in the surface layer with the activity ionic species by which it was generated by discharge can be removed, or polar groups, such as $-\text{COOH}$, $>\text{C}=\text{O}$, and $-\text{OH}$, can be generated on the surface.

[0013]Although rolling oil is used for cooling at the time of rolling, or reducing friction, the metallic foil surfaces (Cu, aluminum, nickel, etc.) used as the electrode collector used for a cell, This is considered that the fluid oil 11 good in addition to partial 12 strongly combined with the surface of metal and the dirt 10 which exists weaklier have covered the surface as shown in drawing 3.

[0014]11 and 10 are called what is called weak boundary layer, and they become damage as what weakens adhesive strength. Although 12 is strongly combined to a surface of metal, since it is the residue of an oil, surface energy is low, and this serves as damage, when making large adhesive strength profitably like. There is always no 10 from anywhere as a pollution source, and 11 generates it, although it can be washed by the organic solvent, or it volatilizes with the heat of annealing and it can remove.

[0015] Since an operation of the ionized atmosphere decomposes the molecule which constitutes a weak boundary layer like 10, volatilization dispersion of the corona discharge treatment is carried out. It acts also on the layer of 12 and a polar group like -COOH , >C=O , and -OH is made to generate.

[0016] Such a surface change is observed in the form of increase of surface tension, and reduction of the smeared angle. The result of the experiment which we conducted was actually summarized in Table 1. It of pure water was used for the angle (angle of contact of water) with which Table 1 is smeared. The method of Zismann estimated solid surface tension as critical surface tension.

[0017] As shown in Table 1, the same result also as copper foil and aluminium foil was obtained. That is, when both metallic foils carry out corona treatment, compared with the case where it does not carry out, the angle of contact of water becomes small, and critical surface tension is large. By carrying out corona treatment from this result, it can guess that the adhering capacity of a surface of metal has been improved.

[0018]

[Table 1]

| | 水の接触角 | 臨界表面張力 γ_c (dyne/cm) |
|-----------------|-------|--------------------------------|
| 銅箔 (未処理) | 49° | 24 |
| 銅箔 (コロナ処理) | 11° | 57 |
| アルミニウム箔 (未処理) | 53° | 24 |
| アルミニウム箔 (コロナ処理) | 23° | 45 |

[0019] The proof of the chemical operation over a metallic foil surface was examined by X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA). As a result, if 01 second/C 1s is compared, compared with what what carried out corona treatment does not carry out, the value of 01 second/C 1s is large.

What polar groups, such as -COOH based on oxidation, >C=O , and -OH , are generating as mentioned above is conjectured.

[0020] Next, in order to evaluate the effect over adhesive strength, the negative electrode mixture slurry was applied to the copper foil which carried out corona treatment, and peel strength was measured after desiccation. Peel strength was measured also about the unsettled thing for comparison.

[0021] The peel strength examination was done by the process as shown in drawing 4 based on JIS K6854 "the peel adhesion test method of adhesives."

[0022] First, the sample for peel strength measurement is prepared. That is, a negative electrode mixture slurry is applied to the copper foil which carried out corona treatment, or the copper foil which has not carried out corona treatment, and it dries (refer to drawing 4 A).

[0023] Next, the adhesive tape 16 is stuck on the electrode compound 15 side of this sample (refer to drawing 4 B).

[0024] Next, the portion to which the adhesive tape 16 has not stuck among this sample is cut off, and width of a sample is made the same as the width of a tape (refer to drawing 4 C).

[0025] Next, the strength in which an adhesion side separates is measured by

pulling the adhesive tape 16, fixing these sample tapes to a jig (refer to drawing 4 D). Here, the strain gage performed measurement of strength.

[0026]In order to evaluate the effect over adhesive strength, it inquired by another method further. That is, a negative electrode mixture slurry is applied to the copper foil which carried out corona treatment, and a dipping is carried out to an electrolysis solution after desiccation. Temperature conditions were kept at 60 **, and after three months passed, the desquamative state of the coat was observed by viewing.

[0027]The result of a peel test and the result of an electrolysis solution immersion test are as being shown in Table 2. As shown in Table 2, compared with what what carried out corona treatment does not carry out, peel strength is high with 20 gr(s)/mm to 30 gr(s)/mm. In an electrolysis solution immersion test, coat exfoliation was not observed about what carried out corona treatment. These results also show that adhesive strength has improved by corona treatment.

[0028]

[Table 2]

| | ピール強度 | 電解液浸せき後塗膜剝離 (60℃×3ヶ月) |
|--------|----------|--------------------------|
| コロナ未処理 | 20 gr/mm | 一部あり |
| コロナ処理 | 30 gr/mm | なし |

[0029]Next, the cell was produced using the metallic foil which carried out corona treatment mentioned above, and the cycle characteristic was investigated. The result is as being shown in drawing 5. As shown also in a figure, what carried out corona treatment had high Energy Density compared with what did not process, and it was 83% which incidentally is not being processed in 100 repeat frequency to it being 85% which carried out corona treatment. From this result, it seems that the improvement in the adhering capacity by corona treatment led to improvement in a cycle characteristic.

[0030]The binder blended with the electrode compound slurry, The same effect was acquired even if replaced with nitril butadiene rubber (NBR), styrene butadiene rubber (SBR), an ethylene propylen dien monomer (EPDM), polyurethane, polyester, polyether, and polytetrafluoroethylene. The effect was the same even if it replaced electrode particles with graphite, pitch coke carbon, hard carbon, soft carbon, LiNiO_2 , and LiMn_2O_4 .

[0031]According to this example, from the above thing, degradation of charge-and-discharge capacity and degradation of a load characteristic can be suppressed very small in use of repetition charge and discharge. Degradation of charge-and-discharge capacity and degradation of a load characteristic can be small suppressed under a severe condition which is neglected under an elevated temperature (for example, 60 **) over a long period of time. Fall of the coat in a battery assembly process is lost, and workability can be improved.

[0032]As for this invention, it is needless to say that various composition can be taken in addition to this, without deviating from the gist of not only above-mentioned working example but this invention.

[0033]

[Effect of the Invention]As explained above, according to this invention, in use of repetition charge and discharge, degradation of charge-and-discharge capacity

and degradation of a load characteristic can be suppressed very small. Degradation of charge-and-discharge capacity and degradation of a load characteristic can be small suppressed under a severe condition which is neglected under an elevated temperature over a long period of time. Fall of the coat in a battery assembly process is lost, and workability can be improved.